

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-269733

(43)Date of publication of application : 05.11.1990

(51)Int.Cl.

C08G 61/08

C08J 5/00

(21)Application number : 01-090588

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 12.04.1989

(72)Inventor : HARA SHIGEYOSHI
NAKATANI UMEWAKA

(54) PRODUCTION OF PLASTICIZED POLYMER MOLDING AND COMBINATION OF REACTIVE SOLUTIONS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a plasticized polymer molding excellent in impact resistance by mixing a cycloolefin monomer containing a catalyst component of a metathesis polymerization catalyst system with a monomer containing both an activator component of the catalyst system and a halogenated paraffin and polymerizing and molding the obtained mixture.

CONSTITUTION: A reactive solution of a metathesis-polymerizable cycloolefin monomer (e.g. dicyclopentadiene) containing a catalyst component (e.g. tungsten hexachloride) of a metathesis polymerization catalyst is mixed with another reactive solution of a metathesis-polymerizable cycloolefin monomer containing both an activator component (e.g. diethylaluminum chloride) of the metathesis catalyst system and a halogenated paraffin as a plasticizer (e.g. chlorinated paraffin). The obtained mixture is simultaneously subjected to molding and polymerization to obtain a plasticized polymer molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-269733

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月5日

C 08 G 61/08
C 08 J 5/00

NLH
CES

8215-4J
7310-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 可塑化重合体成型物の製造方法および反応性溶液の組合せ

⑯ 特 願 平1-90588

⑰ 出 願 平1(1989)4月12日

⑱ 発 明 者 原 重 義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 中 谷 梅 若 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 細 書

1. 発明の名称

可塑化重合体成型物の製造方法および反応性溶液の組合せ

2. 特許請求の範囲

(1) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液A)およびメタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液B)を少なくとも混合して重合と同時に成型して重合体成型物を得る製造方法において、ハロゲン化パラフィンを前記溶液Bに添加したことを特徴とする可塑化重合体成型物の製造方法。

(2) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液A)およびメタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液B)よ

り少なくともなり、ハロゲン化パラフィンを前記溶液Bに添加したことを特徴とする反応性溶液の組合せ。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒の存在下で、重合と同時に成型も行つて得る重合体成型物の改良された可塑化方法に関するものである。さらに詳しくは、ハロゲン化パラフィンをメタセシス重合体成型物の可塑剤として用いるための改良された方法に関する。

b. 従来技術

有亜環状オレフィンがメタセシス重合触媒系によって開環重合することは公知である。それを利用して、ジシクロペンタジエンの如く安価に得られ、かつ、メタセシス重合性の環状オレフィン基を二つ有するモノマーを液状の状態で鋳型に流し込み、その中でバルク重合を行ない、重合と成型を一歩で行う方法が提案された(例えば、特開昭58-129013号公報参照)。

かかる方法によると、安価な鋳型を用いて、大型の成型物が得られるため広範な用途に使用できる可能性を有する。ただ、かかる成型品は用途によって耐衝撃性を改良するため可塑化して用いることが要求される場合が多い。

かかる可塑化方法としては、例えば米国特許第4485208号にソルビリティ・パラメーター7.8から10.2のエステル系可塑剤の使用が提案されている。一方、環状オレフィンからのメタセシス重合体、例えばポリ(ジシクロペンタジエン)は、本発明者の測定によるとソルビリティー・パラメーターが9.3ぐらいであり、その点では、上記エステル系可塑剤は、強い親和性を有する如くにみえるが、ポリ(ジシクロペンタジエン)は水素結合を有さない構造よりなるのに対しエステルは弱い、水素結合性を有しており、そのため、ソルビリティ・パラメーターが類似していても親和性が大きくないことが懸念される。事実、ソルビリティ・パラメーター9.0～9.5のエステル系溶剤による上記ポリ(ジシクロペンタジエン)の潤滑率

を測定すると非常に小さい。

一方、クロロホルムやトルエン等のハロゲン化炭化水素や芳香族炭化水素で9.0～9.5のソルビリティ・パラメーターを有するものは、大きな潤滑率を示すことが判った。そこで、本発明者はハロゲン化炭化水素を基本構造に有するハロゲン化パラフィン類を、かかる重合体の可塑剤として用いることに想到したものである。

ハロゲン化パラフィン類、特に塩素化パラフィン類は、塩ビ用可塑剤として安価に入手可能であり、かつ、毒性に心配がないことが知られている。さらに、上述したシクロオレフィンのメタセシス重合体は、一般に、炭化水素よりなるため、易燃性である場合が多く、従ってできるだけ燃焼性を抑えることが好ましいが、ハロゲン化パラフィン類はかなりのハロゲンを含有しているため燃焼性を下げるにも効果があるはずであり、その点でも好ましい。

しかし、工業的に入手できるハロゲン化パラフィンの典型的な塩素化パラフィンを用いて、その

存在下にメタセシス重合を行なおうとすると、重合阻害作用を有することが判った。一方、ハロゲン化パラフィン類のモデル化合物ともいうべき、例えば1,3-ジクロロペンタンを共存せしめた場合は、全くメタセシス重合を阻害しないことが判り、ハロゲン化炭化水素自身は一般にメタセシス重合を阻害することはないことになる。

ハロゲン化パラフィン類はよく知られているようにパラフィン類にハロゲンを吹き込んでハロゲン化しているが、それをそのまま精製できない所から、かかるハロゲン化の過程において、単なる炭化水素の水素原子とハロゲン原子の置換以外の副反応によって別の官能基が生成しており、それがメタセシス重合を阻害するらしいことが推測される。ところが、かかる阻害性の基がいかなるものかはよく知られておらず、従ってその阻害性をおさえる方法も判らなかつた。そこで本発明者は、ハロゲン化パラフィンをメタセシス重合体用の可塑剤(兼、場合によっては離熱化剤)として使用するためには、如何なる手段が有りうるか鋭意検

討の結果、本発明に到達したものである。

c. 発明の構成

即ち、かかるハロゲン化パラフィン中の阻害性基は、メタセシス重合触媒の活性化剤成分と比較的早く反応し、それを消費するかその反応分を補ってやれば、後は安定に存在し重合を阻害しなくなることを見出したものである。一方、一般に主触媒成分溶液側に加えた場合は、長期間阻害性にとまることがなく実用化が難しいことを見出したものである。

本発明は以下の発明を包含する。

- (1) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液A)およびメタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液B)を少なくとも混合して重合と同時に成型して重合体成型物を得る製造方法において、ハロゲン化パラフィンを前記溶液Bに添加したことを特徴とする可塑化重合体成型物の製造方法。

(2) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液A)およびメタセシス重合触媒系の活性化剤成分を含むメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの反応性溶液(溶液B)より少なくともなり、ハロゲン化パラフィンを前記溶液Bに添加したことを特徴とする反応性溶液の組合せ。

本発明において用いられるハロゲン化パラフィンとは、一般に平均炭素数10〜30ぐらいの液状パラフィンからパラフィンワックスを塩素および/または臭素で直接ハロゲン化したもので、ハロゲン含量30〜80重量%で常温では液状から固体状のものを包含し、一般に塩素化パラフィン、塩素化臭素化パラフィン、臭素化パラフィンとして市販されており、塩化ビニル樹脂用可塑剤ゴム配合剤、塗料配合剤、繊維や木材の防火処理剤、ポリウレタン難燃化剤、潤滑油添加剤等に用いられているものをそのまま用いることができる。

特に平均分子量が350〜550付近で塩素含量が

40〜70wt%の低分子ノルマルパラフィン系、平均分子量500〜1100付近で同様に塩素含量が40〜70wt%のパラフィンワックス系の各々塩素化パラフィン、塩素と臭素の両方を各々20〜35重量%程度含有する塩素化、臭素化パラフィン、臭素のみを30〜50重量%含有する臭素化パラフィン等を用いることができる。

可塑化のみの目的の場合は塩素化パラフィン、それも塩素含量がそれほど多くないものでも充分であるが、良好な難燃化も同時に達成しようとする場合には、臭素を含有しているパラフィンおよび/または出来るだけ塩素含量の多いパラフィン類を用いることが好ましい。

一方、活性化剤と反応しうる副生成物の種類、量については従来製造者側でそのコントロールの必要が全くなかったため、なりゆきにまかぜられており、その品種によってまちまちであり、かつコントロールされていないために、ロット間でのばらつきがありうる。

従って、本発明での実施使用に当っては、実施

例で詳述する如き方法によってテストして、その多少をよく確かめて適当なものを選択すればよいことになる。

かかる塩素化パラフィンの添加量については、成型物の使用目的によって必要とされる可塑化程度が異なり、また難燃化の程度も異なることになるため、その目的に合致する量を選択すればよいことになる。一般に全モノマーに対し1〜35wt%、より好ましくは5〜25wt%の範囲が用いられる。

本発明に用いられるメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの好適な具体例としては、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、ノルボルナジエン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、6-メチル-

1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,8,8a-ヘキサヒドロナフタレン、エチレンビス(5-ノルボルネン)などの1〜3個のノルボルネン構造を有する環状オレフィンの一種または二種以上の混合物をあげることができるが特にジシクロペンタジエン又は、それを主体とするモノマー混合物が好適に用いられる。

また、必要に応じて、酸素、窒素等の異種元素を有するメタセシス重合性シクロオレフィンモノマー類も用いることもできる。かかる極性モノマー類は、ジシクロペンタジエン等との共重合で、例えば1〜20重量%程度加えて用いられることが多い。

かかる極性モノマーも、ノルボルネン構造単位を有するものが好ましく、かつ、極性基としてはエステル基、エーテル基、シアノ基、N-置換イミド等が好ましい。

かかる共重合モノマーの具体例としては、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-(2-エ

チルヘキシロキシ)カルボニル-5-メチルノルボルネン, 5-フェニロキシメチルノルボルネン, 5-シアノノルボルネン, 6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン, N-ブチルナディック酸イミド等をあげることができる。

上述した如き、メタセシス重合性モノマーは、メタセシス重合触媒を不活性化する如き不純物が極力少ないものであることが要求される。

本発明で用いるメタセシス重合触媒系における主触媒成分としてはタングステン、レニウム、タンタル、モリブデン等のハライドなどの塩類が用いられるが、タングステン及びモリブデンの化合物が好ましく特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好ましく、より具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。かかるタングステン塩化合物は、直接モノマーに添加すると、ただちにカチオン重合

を開始することが判っており好ましくない。従ってタングステン塩化合物は不活性溶媒例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどに予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物1モルに対し、約1~5モルのルイス塩基又はキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどをあげることができる。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液(溶液A)は、実用上充分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第I~第III族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体

的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、テトラブチル錫などをあげることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、原料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液(溶液Bに相当する)が形成される。

本発明においては、かかる反応性溶液Bの側に前記の如きハロゲン化パラフィンを添加せしめることを特徴とする。

この場合、前述の如くハロゲン化パラフィンは、その製造過程で混入する異種官能基が活性化剤とは、反応性を有しているため、活性化剤を消費するが、ただ、かかる反応は比較的早く進行し、それが終わった後はそのまま安定な反応性溶液となりうることを見出だしたことに本発明のポイントがあり、従って重合にあたって必要な活性化剤の量を確保するため、上記反応によって消費される分を上乗せした量だけ活性化剤を加える必要があることになる。

従って、場合によっては、当初、消費される活性化剤については、より安価なものをその該当量だけ加えておき、次いで重合に用いるのに最も適した活性化剤を加えると入った経済性を考慮した便法をとることもできる。

本発明においては、基本的に前記溶液A及び溶液Bを混合することによって、架橋重合体成形物を得ることができるが、上記組成のままでは、重合反応が非常に速く開始されるので、成形用鋳型に充分流れ込まない間に硬化が起こることがあり、度々問題となる場合が多く、前述の如くそのために活性調節剤を用いることが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグリムなどをあげることができる。かかる調節剤は両液は加えることができるが一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の側に添加した方が効果が大きい場合がある。前述と同様にルイスベース基を有す

るモノマーを使用する場合には、それに調節剤の役目をかねさせることができる。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記原料単量体に対するタングステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1～15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料単量体に対するアルミニウム化合物の比率はハロゲン化パラフィンとの相互作用で失われるものがあればそれを除いてモル基準で約100対1～約2000対1、好ましくは約200対1～約500対1の付近が用いられる。更に上述した如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることができる。

本発明の製造方法による重合体成型物には、実用に当って、その特性を改良または維持するために、さらに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、顔料、酸化防止

剤、光安定剤、他の難燃化剤、高分子改良剤、さらにはハロゲン化パラフィン以外の可塑剤などがある。このような添加剤においても本発明におけるハロゲン化パラフィンと同じく架橋重合体が形成されて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加しておく方法をあげることができるが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさけえないが共存しても、重合は実質的に阻害しないもの場合は、単量体と混合して、第三液を調整し、集合直前に、混合使用することもできる。また、固体の充填剤の場合であって、両成分が混合されて、重合反応を開始する直前あるいは重合をしながら、その空隙を十分にうずめ得る形状のものについては、成型用筋

型内中に、前もって充填しておくことも、可能である。

添加剤としての補強材又は充填剤は、曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、雲母、ウオラストナイトなどをあげることができる。これらを、いわゆるシランカブラーなどによって表面処理したものも好適に使用できる。

また、本発明の製造方法による重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,5-ヒューブチル-P-クレゾール、N, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、テトラキス〔メチレン(3,5-ヒューブチル-4-ヒドロキシシナメート)〕メタンなどがあげられる。

また、本発明の製造方法による重合体成型物は、他の重合体を反応性溶液状態の特に添加しておくことができる。かかる重合体添加剤としてはエラ

ストマーの添加が成型物の耐衝撃性を強めること及び溶液の粘度を調節する上で効果があるのは前述の如くである。かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロックゴム、スチレン-イソプレン-スチレントリブロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブチルゴム、エチレンプロピレン-ジエンターポリマー、ニトリルゴムなど広範なエラストマーをあげることができる。また本発明の成型物において残留モノマーが多く残ると特有の臭が発せられることがある。かかる残留モノマー減少剤として α , α , α -トリクロロトルエン、トリクロロ酢酸エステル、フタル酸クロライド、安息香酸無水物、オキシ塩化リン、ベンゼンスルホン酸クロライド等を挙げることができる。

本発明は、前記した如く、該反応性溶液の組合せを用いて重合と成型とを同時に行うことによって実施される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒と原料

単量体とをスタテックミキサー等の簡単なミキサーで混合するか、前もって混合したプレミックスを型の中に流入せしめるレジニインジェクション方式、触媒系を二つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式を採用することができる。特にRIM方式が一般に用いられる。

いずれの場合も鋳型(モールド)への注入圧力は比較的低下であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから離脱は容易であり、特別の離型剤を必要としない場合が多い。

本発明においては、成型物は、二重結合を多く有するため、表面に酸化層ができること、またハロゲン化パラフィンによって極性もある程度付与されるため、エポキシやポリウレタンなどの一般に使用される塗料への付着性は、良好である。

かくして得られた成型物は、ハロゲン化パラフィンの存在によって単なるメタセシス重合体成型物に比して、可塑化され柔軟性が向上し、かつ、場合によっては難燃性も向上しており、成型物として各種機器のハウジング、耐衝撃性部材等、広範な用途に用いることができる。

以下に実施例、比較例を掲げて本発明を詳述する。なお実施例は説明のためであって、それに限定されるものではない。

実施例1~3

市販のDCPを減圧下、窒素気流中で蒸留精製し、凝固点33.4℃を示す精製ジシクロペンタジエンを得た。ガスクロマトグラフによる純度測定では99%以上の純度を示した。

市販の高純度エチリデンノルボルネン(ENB)をモノマーとしてそのまま使用した。ガスクロマトグラフによる純度測定では、99%以上を示した。

【主触媒濃縮液の調製】

高純度六塩化タングステン19.80g(0.05モル)

を乾燥トルエン90mlに窒素気流下で添加し、ヒータノール0.925gを5mlのトルエンに溶解したものを加え1時間攪拌し、次いでノニルフェノール11.05g(0.05モル)及びトルエン5mlよりなる溶液を添加し1時間窒素バージ下に攪拌する。10gのアセチルアセトンに混合物を加え、副生する塩化水素ガスを追い出しながら窒素バージ下に一晚攪拌を継続し、その後、一部留出したトルエンを補い0.5Mタングステン含有触媒濃縮液を調整した。

【活性化剤濃縮液の調製】

ジ-n-オクチルアルミニウムアイオダイド5.70g、トリ-n-オクチルアルミニウム51.17g、ジグライム13.42gを窒素気流下で混合し、次いでDCPを添加し全体で100mlになるように希釈し1.0Mアルミニウム含有活性化剤濃縮液を得た。

【モノマー混合物】

DCP 96.25wt%, ENB 3.75wt% を混合し室温では液状を保持するモノマー混合物を得た。

【標準反応性溶液Aの調製】

セーラム・キャップつきのガラスびん中に上記

モノマー混合物197gをとり、窒素でよくバージした後、主触媒濃縮液2.96mlをシリンジで注入し、よく攪拌して標準反応性溶液Aを調製した。

【標準反応性溶液Bの調製】

セーラム・キャップつきガラスびん中に上記モノマー混合物197gをとり、窒素でよくバージした後、活性化剤濃縮液4.44mlをシリンジで注入よく攪拌して標準反応性溶液Bを調製した。

【ハロゲン化パラフィン入反応性溶液Aの調製】

ガラスびん中に上記モノマー混合物177gと、表1に示す如くハロゲン化パラフィン20gを入れ、窒素バージ下によく攪拌し、主触媒濃縮液2.96mlをシリンジで注入よく攪拌してハロゲン化パラフィン入反応性溶液Aを調製した。

【ハロゲン化パラフィン入反応性溶液Bの調製】

ガラスびん中に上記モノマー混合物177gと同じハロゲン化パラフィン20gを入れ窒素バージ下によく攪拌し、群青をよく分散せしめた後、活性化剤濃縮液4.44mlをシリンジで注入、よく攪拌混合してハロゲン化パラフィン入反応性溶液Bを調製

した。

〔重合活性テスト〕

セーラム・キャップを付し、かつキャップを通して熱電対の検出端が、先端部にあるようにした試験管に窒素気流下にシリンジで30℃にした反応性溶液B 2 mlを入れ、次いで同様に30℃にした反応性溶液A 2 mlを同様にシリンジで添加、激しくしんとう機で両液を混合し混合開始時から、重合が進行して発熱し、内温が100℃になるまでの時間を重合時間として測定する。さらに反応性溶液A及びBの添加量を増減し、重合時間が最短になる場合の反応性溶液Bと反応性溶液Aの容積比と重合時間を反応性溶液の組合せの反応性評価値として使用する。この場合、両方にハロゲン化パラフィンを入れない標準反応性溶液AとBとの容積比と重合時間を基準として、標準溶液Aとハロゲン化パラフィン入溶液Bとの組合せ、ハロゲン化パラフィン入溶液Aと標準溶液Bとの組合せともにハロゲン化パラフィン入りの溶液A及びBの組合せの場合の容積比と重合時間を測定し比較する

ことによってハロゲン化パラフィンを添加したことによる重合性への評価をおこなうことにした。

即ち、調製直後から、反応性溶液を放置した後の反応性をみることにより経時変化の影響をみるものである。ハロゲン化パラフィンを入れない標準反応性溶液の場合でも、本実験のようなびんを用いた小量液の実験の場合、重合反応性が少なく劣化する場合があるので、あくまでもこの標準液の組合せをコントロールとして、それに比して悪い、変らないかでハロゲン化パラフィンの影響を評価した。

テスト結果を表-1にまとめた。

表 - 1

使用ハロゲン化パラフィン				反応液	反 応 性 溶 液 組 合 せ							
実施例 番号	製造メーカー	品 名	ハロゲン 含量	認識度 日数	標準A×標準B		標準A10%のハロゲン化パラフィンB		ハロゲン化パラフィンA×標準B		ハロゲン化パラフィンA10%のハロゲン化パラフィンB	
					最短重合 時間(sec)	その時の 容積比B/A	最短重合 時間(sec)	その時の 容積比B/A	最短重合 時間(sec)	その時の 容積比B/A	最短重合 時間(sec)	その時の 容積比B/A
1	東ソー	トリブチル A-50 [Cl]	50	0	28	1.0	34	1.1	32	1.1	35	1.2
				8	38	0.9	39	1.1	55	0.95	62	1.1
				23	46	0.9	48	1.1	74	0.8	82	1.1
				50	63	0.9	65	1.1	107	0.8	141	0.95
2	東ソー	トリブチル 160 [Cl]	60	0	29	1.0	34	1.15	34	1.1	44	1.2
				5	35	0.9	37	1.2	53	0.9	65	1.1
				24	44	0.9	51	1.2	85	0.9	97	1.3
				60	60	0.9	63	1.2	—	—	—	—
3	Dover Chem.	DD8426 [Br]	42	0	28	1.0	34	1.2	35	1.2	40	1.5
				7	36	0.9	37	1.2	52	1.05	60	1.5
				24	50	0.9	55	1.2	79	1.0	150	1.6

結果より判る通り、B液にハロゲン化パラフィンを入れた場合には最少の重合時間を与えるためには活性化剤が、A、Bともにコントロールの無添加の場合に比して、多く要ることになるが、最少の重合時間は、コントロールの場合と殆んど同じに推移していることが判る。一方、A液にハロゲン化パラフィンを入れた場合、および両方にハロゲン化パラフィンを入れた場合には重合時間の長くなり方がずっと早いことが判り、B液に添加した時のみ反応性の安定な反応液の組合せが得られることが判る。

実施例4

ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンの96.5/3.5混合モノマー523g、トヨバラックスA-50 350g、前記活性化剤濃縮液29ccを混合してB液とした。

一方、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、エチレンプロピレンジエンターポリマー(三井石油化学製EPT-4070)を、各々93%、3

%, 4%の重合割合で混合溶液にしたモノマー溶液874g、Irgasox 1076 18g、前記主触媒濃縮液11.3ccを混合してA液とした。このA、B液は大体当容量で混合、重合せしめた場合に最少重合時間を与えることを確認しておいた。かかるA、B両液を用いて超小型RIM機を使って、厚さ3mmの板に成型した金型温度は85℃と60℃とした。淡褐色の丈夫な板が得られており、その性能を測定すると曲げ弾性率12490 Kg·cm/cm²、ノッチ付アイゾット衝撃58Kg·cm/cm²、高荷重熱変形温度52℃、残留モノマー0.82%であった。

燃焼テストとしてこの板を1.5cm×12cmの短冊状に切り、水平においてバーナーで30秒着火し、その後の様子をみた所、2cm〜8cmの間でドリッブを伴いずれも消化した。

一方、比較のために塩素化パラフィンを用いずに、A液と同じゴム溶解モノマー液とし、活性化剤を上記より約40%減じ、A、B液を急速に混合する重合テストをした結果等容量で最少の重合時間を与えることを確認した後、超小型のRIM機

を用いて同じ条件で3mm厚板を成型し、性能を測定すると曲げ弾性率15500 Kg/cm²、ノッチ付アイゾット45Kg·cm/cm²、高荷重熱変形温度97℃、残留モノマー1.7%であった。この板の同条件での燃焼テストの結果では、約2.7分/10cmの速度で燃尽した。

この結果から塩素化パラフィンの可塑化効果によって、重合体が柔軟となり曲げ弾性率や高荷重HDTが小さくなり、かつ耐衝撃性が向上しており、かつ難燃性が向上しており初期のねらいが達成されていることが判る。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博



手続補正書(自発)

平成1年8月29日

特許庁長官殿



1. 事件の表示

特 願 平 1 - 90588 号

2. 発明の名称

可塑化重合体成型物の製造方法および反応性液体の組合せ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(300) 帝人株式会社

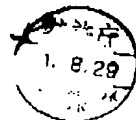
4. 代理人

東京都千代田区幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)帝人株式会社内
(7728) 弁理士 前田 純 博
連絡先 (508) 4481

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の項

6. 補正の内容



- (1) 明細書第27頁9行の「12490kg・cm/cm」を
「12490kg/cm」と訂正する。
- (2) 同第28頁3行の「45kg・cm/cm」を「45kg・
cm/cm」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.